

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-213999

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-365262

(71) 出願人 000004282

(22) 出願日 平成9年(1997)12月19日

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(31) 優先権主張番号 特願平8-355280

(72) 発明者 安田 秀雄

(32) 優先日 平8(1996)12月20日

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-337961

(32) 優先日 平9(1997)11月21日

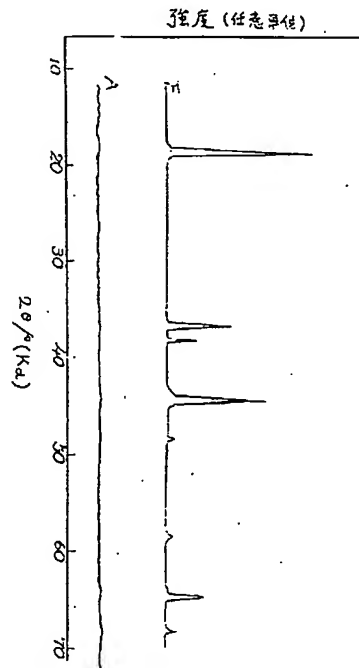
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極活物質、これを備えたりチウム電池、及びリチウム電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 充放電時の電圧変化が連続的で、かつ大きな容量を有する活物質を提供する。

【解決手段】 化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (但し、 $0.25 < x \leq 2$ 、MはCo, Mn, Al, P, BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$) で示される非晶質のリチウム含有ニッケル酸化物を活物質とする。非晶質のリチウム含有ニッケル酸化物を製造するために、リン酸塩、硼酸塩または珪酸塩の少なくともいづれか一つの塩とリチウム塩と、水酸化ニッケルまたはオキシ水酸化ニッケルとを混合したのち、これを熱処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、 $0.25 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質。

【請求項2】化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、 $1 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質。

【請求項3】化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、 $1.4 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）を有するように合成されたリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質。

【請求項4】放電時の化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、 $1.4 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質。

【請求項5】コバルトの含有量が2～60mol%（Co/Ni+Co）である請求項2記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項6】化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ $0.25 < X \leq 2$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ 、MはMn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq z < 1$ かつ $y+z < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物であるリチウム電池用正極活物質。

【請求項7】化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ $1.4 < X \leq 2$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ 、MはMn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq z < 1$ かつ $y+z < 1$ ）を有するように合成されたリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物であるリチウム電池用正極活物質。

【請求項8】放電時の化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ $1.4 < X \leq 2$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ 、MはMn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq z < 1$ かつ $y+z < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物であるリチウム電池用正極活物質。

【請求項9】燐、硼素または珪素を含有することを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項10】請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載のリチウム電池用正極活物質を備えたリチウム電池。

【請求項11】リン酸塩、硼酸塩または珪酸塩の少なくともいずれか一つの塩とリチウム塩と、水酸化ニッケル

またはオキシ水酸化ニッケルとを混合したのち、これを熱処理することを特徴とする請求項9記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池用正極活物質、これを備えたリチウム電池、およびリチウム電池用正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、負極に炭素材料を用い、正極に層状構造を有する複合酸化物であるコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン電池が、その高作動電圧、高エネルギー密度を利点として急速に普及し始めている。また、一方では、コバルト酸リチウムは資源的に乏しく、また高価なため、代替物質として、ニッケル酸リチウムについての検討が活発に行われている。

【0003】ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）は、実用化されているコバルト酸リチウムと同じ結晶構造の層状化合物であり、 NiO_6 八面体のエッジシェアの層間にリチウムが挿入した結晶構造を有している。その製造方法としては、ニッケル源として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 、 NiO および NiOOH などを、リチウム源として LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 および Li_2O_2 などを使用し、両者を混合したのち、酸素気流中、約600℃～900℃の熱処理をおこなうというのが一般的である。

【0004】しかしながら、ニッケル酸リチウムには、Solid State Ionics, 44, 87, 1990やChem. Express, 7, 689, 1992あるいは第33回電池討論会講演要旨集P. 21（1992）でも報告されているように、その構造が岩塩形構造に類似しており、製造過程においてニッケルとリチウムイオンとが容易に置換されて不斎構造が生じ、容量が低下するという問題がある。

【0005】そこで、ニッケル原料として、オキシ水酸化ニッケルを利用する試みもなされており、例えば、本願発明者らも、特開平8-306360号に開示する、コバルトを含有するオキシ水酸化ニッケルに硝酸リチウムとを作用させ、均一な充放電反応を示すニッケル酸リチウムを合成する方法を、さらには、特開昭63-19761号に記載の、水酸化ニッケルを水酸化リチウム溶液中で充電することで、電気化学的に製造したニッケル酸リチウムをリチウム電池に適用する方法を発明している。

【0006】さらに、本発明者らは、オキシ水酸化ニッケルそのものを活物質とする、例えば、特開昭63-19760号に開示する、20～75%のコバルトを含むオキシ水酸化ニッケルからなるリチウム電池用活物質の発明も行った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ニッケル酸リチウムに関しては、上記のようにこれまでさまざまな検討が行われてきたにも拘わらず、未だに十分な容量を得るのが難しく、さらには、充放電特性の電圧が多段階、例えば4段階に変化し、また、高率放電性能が低下するという問題を有している。

【0008】

【課題を解決するための手段】本願発明は、本願発明者がニッケル酸リチウムに関しての研究を続ける過程で、非晶質構造のニッケル酸リチウムが従来になかった優れた特性を有することを見出すことによって成されたものである。

【0009】すなわち、本願第1の発明は、化学組成式が $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ （但し、 $0.25 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質である。

【0010】また、本願第2の発明は、化学組成式が $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ （但し、 $1 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質である。

【0011】また、本願第3の発明は、化学組成式が $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ （但し、 $1.4 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）を有するように合成されたリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質である。

【0012】また、本願第4の発明は、放電時の化学組成式が $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ （但し、 $1.4 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であるリチウム電池用正極活物質である。

【0013】また、本願第5の発明は、化学組成式が $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ （但し、 $1 < X \leq 2$ 、MはCo、Mn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物であり、コバルトの含有量が2～60mol%（Co/Ni+Co）であるリチウム電池用正極活物質である。

【0014】また、本願第6の発明は、化学組成式が $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ （ $0.25 < X \leq 2$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ 、MはMn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq z < 1$ かつ $y+z < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物であるリチウム電池用正極活物質である。

【0015】また、本願第7の発明は、化学組成式が $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ （ $1.4 < X \leq 2$ 、 0.02

$\leq y \leq 0.6$ 、MはMn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq z < 1$ かつ $y+z < 1$ ）を有するように合成されたリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物であるリチウム電池用正極活物質である。

【0016】また、本願第8の発明は、放電時の化学組成式が $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ （ $1.4 < X \leq 2$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ 、MはMn、Al、P、BまたはSから選択される1種以上の元素、 $0 \leq z < 1$ かつ $y+z < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物であるリチウム電池用正極活物質である。

【0017】また、本願第9の発明は、上記本願第1から第8のいずれかの発明の正極活物質において、リン、硼素または珪素を含有することを特徴とするリチウム電池用正極活物質である。

【0018】また、本願第10の発明は、上記いずれかの発明のリチウム電池用正極活物質を備えたリチウム電池である。

【0019】さらに、本願第11の発明は、リン酸塩、硼酸塩または珪酸塩の少なくともいずれか一つの塩とリチウム塩と、水酸化ニッケルまたはオキシ水酸化ニッケルとを混合したのち、これを熱処理することを特徴とする本願第9の発明にかかるリチウム電池用正極活物質の製造方法である。

【0020】

【発明の実施の形態】本願発明のリチウム電池用正極活物質は、例えば、水酸化ニッケルと所定量のリチウム塩とリン酸塩、硼酸塩または珪酸塩とを混合したのち、これを熱処理する方法、オキシ水酸化ニッケルと所定量のリチウム塩とリン酸塩、硼酸塩または珪酸塩とを混合したのち、これを熱処理する方法によって製造するのが良い。

【0021】その場合、リチウム塩とリン酸塩、硼酸塩または珪酸塩とを溶液状態にし、リチウムイオンとリン酸イオン、硼酸イオンまたは珪素イオンとを含有する溶液にしても製造できる。また、オキシ水酸化ニッケルの状態としては、 β 形、 γ 形、あるいは β 形および γ 形の混合系のもので使用することができる。水酸化ニッケルの状態としては、 β 形でも α 形でもよい。

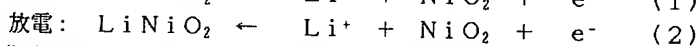
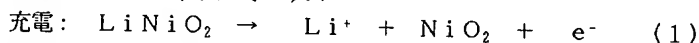
【0022】また、コバルトの添加された $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ を製造する場合には、例えば、上記方法においてコバルトを含有する水酸化ニッケルを用いるのが良い。

【0023】以上の方法によれば、合成時に化学組成式 Li_xNiO_2 または $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ で表される非晶質酸化物が得られるが、化学組成式中の構成元素の割合を表すXが、 $1 < X \leq 2$ となるように合成するのが良く、より好ましくは $1.4 < X \leq 2$ となるように合成するのが良い。また、 $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ は正極活物質としての充放電寿命性能のさらなる向上に効果をも

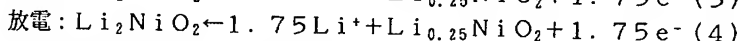
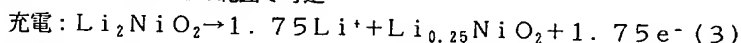
し、この場合、化学組成式中の構成元素の割合を表す y については、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ となるように合成するのがより好ましく、このようにコバルトを含ませることで正極活物質としての充放電寿命性能がさらに向上する。

【0024】また、上記のリン酸塩、硼酸塩または珪酸塩を用いる方法によれば、用いた塩に応じて燐、硼素または珪素の含有される上記非晶質酸化物が得られる。上記方法においては、リン酸塩、硼酸塩または珪酸塩は非晶質化を促すために添加するものであるが、この効果は別にして、燐、硼素または珪素の含有される非晶質の Li_xNiO_2 または $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ もまた特性上すばらしい正極活物質である。さらにまた、本発明のリチウム含有非晶質ニッケル酸化物には必要に応じて上記以外のその他の元素、例えば Co 、 Mn 、 Al 等を含ませても良く、より好ましくは、含有される元素が酸化物を構成する元素の一つとして組み込まれ、化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、 $0.25 < X \leq 2$ 、 M は Co 、 Mn 、 Al 、 P 、 B または S から選択される1種以上の元素、 $0 \leq y < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物とするのが良い。この場合、より好ましくは、 M が Co を選択してなる場合を除き、 y が $0 \leq y < 0.5$ であるのが良い。 M が Co を選択してなる場合には、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ $1.4 < X \leq 2$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ 、 M は Mn 、 Al 、 P 、 B または S から選択される1種以上の元素、 $0 \leq z < 1$ かつ $y+z < 1$ ）で示されるリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物とするのが良い。この場合、より好ましくは、 z が $0 \leq z < 0.5$ であるのが良い。

【0025】この活物質を用いてリチウム二次電池用の正極を作製するには、例えば、ニッケル、アルミニウム



これに対し、本発明の非晶質の Li_xNiO_2 では、下記（3）および（4）式の1.75電子反応が進行し、正極活物質の電池中での化学組成式 Li_xNiO_2 は、その充放電状態に応じて X が $0.25 < X \leq 2$ の範囲で可逆



なお、 X が 0.25 以下となるまで充電することも可能であるが、繰り返し特性を向上させるためには、これ以上充電するのは好ましくなく、したがって、正極活物質の化学組成式 Li_xNiO_2 は、 $0.25 < X \leq 2$ とするのが好ましく、また、本発明の利点を十分に引き出すためには、放電時の化学組成式が Li_xNiO_2 （ $1.4 < X \leq 2$ ）となるようにするのが良い。また、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ についても同様で、 $0.25 < X \leq 2$ とするのが好ましく、放電時の化学組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （ $1.4 < X \leq 2$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.6$ ）となるようにするのが良い。

等の金属集電体にリチウム含有非晶質ニッケル酸化物粉末と黒鉛、カーボンブラック等の導電材とポリエチレン、ポリ弗化ビニリデン等の結着材とからなるペーストを塗布、乾燥して作製する。なお、正極には、正極特性を調整するために本発明の活物質以外にも結晶質ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等の他の活物質を混合しても良い。

【0026】上記正極を用いて、例えば非水電解液リチウム二次電池を作製するには、例えば、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒等からなる非水溶媒に過塩素酸リチウム、6フッ化リン燐リチウム等のリチウム塩を溶解した電解液と負極活物質として、リチウム金属、リチウム合金、炭素材料や黒鉛、金属酸化物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる物質を含んでなる負極とを組み合わせる。

【0027】例えば、以上のような方法で製造される、本発明に係る非晶質の Li_xNiO_2 または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ を正極活物質として備えたリチウム二次電池は、均一な充放電特性と、従来、 Li_xNiO_2 において考えられていた実質的な理論容量 200mAh/g を超える大きな容量を有する電池となる。

【0028】これは、本発明の活物質が以下のような反応を有するためであると考えている。従来の結晶質ニッケル酸リチウムの反応は下記（1）および（2）式の1電子反応であり、これに基づく理論容量密度は 275mAh/g であり、ニッケルの原子価が3価と4価の間の電気化学反応である。この場合、正極活物質の電池中での化学組成式 Li_xNiO_2 は、その充放電状態に応じて X が $0 \leq X \leq 1$ の範囲にあるものとなっている。

【0029】

的に変化する。この時、理論容量密度は 448mAh/g となり、しかも電位は連続的に変化する。

【0030】

【0031】

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0032】【実施例1】 $5 \sim 50\mu\text{m}$ のコバルトの含有量が $2\text{mol}\%$ { $(\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co}))$ } の水酸化ニッケル粉末 $\{\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.02}(\text{OH})_2\}$ 3mol と、水酸化リチウム (LiOH) 6mol と、 0.1mol のリン酸 H_3PO_4 とを、酸素雰囲気下、 700°C の温度で7時間熱処理して、本発明による正極活物質であるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物Aを得た。化学分析による組成は $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ を主成分と

するものであった。

【0033】[実施例2] 5～50 μ mのコバルトの含有量が5mol%{(Co/(Ni+Co))}の β -オキシ水酸化ニッケル粉末(β -Ni_{0.95}Co_{0.05}OOH) 2molと、3molの水酸化リチウムと、次亜リン酸リチウム(LiH₂PO₂) 0.2molとを混合したのち、酸素20%を含むアルゴンガス雰囲気下450℃で10時間熱処理して、本発明による正極活物質であるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物Bを得た。化学分析による組成はLi_{1.4}Ni_{0.95}Co_{0.05}O₂を主成分とするものであった。

【0034】[実施例3] コバルトの含有量が10mol%{(Co/(Ni+Co))}の硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液≡pH=1.0、比重1.65(20℃)に硼酸H₃BO₃を30g/l添加し、4.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を加えた。生じた沈殿物を湯洗したのち、120℃で乾燥してから、ボールミルで粉砕して、50～100 μ mの硼素を含有する非晶質の水酸化ニッケル粉末を合成した。この粉末3molと硝酸リチウム(LiNO₃) 6molとを混合して、粉砕したのち、酸素20%を含むアルゴンガス雰囲気下400℃で10時間熱処理して、本発明によるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物Cを得た。化学分析による組成はLi_{1.8}Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂を主成分とするものであった。

【0035】[実施例4] コバルトの含有量が5mol%{(Co/(Ni+Co))}の硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液≡pH=1.0、比重1.65(20℃)に、珪酸H₄SiO₄を35g/l含有する4.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を加えた。生じた沈殿物を湯洗したのち、120℃で乾燥してから、ボールミルで粉砕して、50～100 μ mの水酸化ニッケル粉末を合成した。この粉末3molと水酸化リチウム(LiOH) 7molとを混合して、粉砕したのち、酸素20%を含むアルゴンガス雰囲気下700℃で10時間熱処理して、本発明によるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物Dを得た。化学分析による組成はLi_{2.2}Ni_{0.95}Co_{0.05}O₂を主成分とするものであった。この場合、生成したリチウム含有非晶質ニッケル酸化物の化学分析の組成式はLi_xNiO₂で、Xの値は2を越えて2.2となっていたが、おそらく不純物としてのリチウム塩が混在しているものと推定される。

【実施例5】 コバルトの含有量が8mol%{(Co/(Ni+Co))}の硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合水溶液pH=1.0、比重1.65(20℃)にリン酸H₃PO₄を35g/l添加し、4.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を加えた。生じた沈殿物を湯洗したのち、120℃で乾燥してから、ボールミルで粉砕して、50～100 μ mの水酸化ニッケル粉末を合成した。この粉末3molと6molのペルオクソ二硫酸カリウムとを

2Mの水酸化ナトリウム水溶液中で混合したのち、湯洗し、110℃で乾燥させて、 β -Ni_{0.92}Co_{0.08}OOH)を合成した。この β -Ni_{0.92}Co_{0.08}OOH粉末を3molと6molのLiOHとを混合したのち、350℃で熱処理して本発明によるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物Eを得た。化学分析による組成はLi_{1.9}Ni_{0.92}Co_{0.08}O₂を主成分とするものであった。

【0036】これらのニッケル酸リチウムのX線回折分析をおこなった結果、いずれの場合にも、従来のニッケル酸リチウム(LiNiO₂)のX線回折図形の場合のような鋭角的な回折ピークが認めらずに、拡散していたことから、非晶質化しているものと考えられる。尚、発光分析の結果、A、B、CおよびEにはリン、Dには珪素が含まれていたことから、これらの物質は非晶質化に有効性があるものと考えられる。

【0037】従来のニッケル酸リチウム(LiNiO₂) Fおよび実施例1のリチウム含有非晶質ニッケル酸化物Aで得られたX線回折図形を図1に示す。本発明に係る活物質Aでは、従来の活物質Fとは異なり、ほとんどピークが観察されない。尚、B、C、DおよびEでも上記Aとほぼ同様なX線回折図形が得られた。

【0038】次に、これらの物質100部とアセチレンブラック8部との混合粉末をポリフッ化ビニリデンの1%のn-メチル-2-ピロリドール溶液60mlでペースト状にしたものを、多孔度が90%の発泡アルミニウムに充填し、120℃で乾燥して、大きさが30mm×40mm×0.8mm、公称容量が300mAhの正極板を製作した。これらの正極板1枚と同じ大きさの金属リチウム板2枚と電解液に1Mの過塩素酸リチウムを含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶液300mlを使用して、試験電池(A、B、C、DおよびE：ただし、記号は正極活物質の記号に対応するものとする)を製作した。なお、比較のために、従来のニッケル酸リチウム(LiNiO₂)の活物質を使用した同様な電池Fも製作した。

【0039】この正極板を15mAで4.2V(対金属リチウム)まで充電したのち、30mAで2.0Vまで放電したときの容量を、活物質重量当たりの容量で表1に示す。

【0040】

【表1】

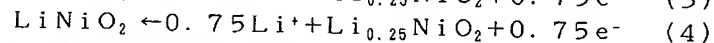
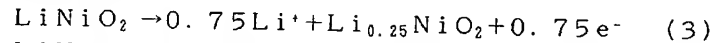
電池記号	放電容量 (mAh/g)
A	320
B	316
C	300
D	300
E	265
F	150

表からわかるように、本発明による正極活物質を使用し

た電池の容量は、260～320mAh/gで、従来の正極板を使用した電池の場合の150mAh/gに比較して、容量が大幅に増加していることがわかる。

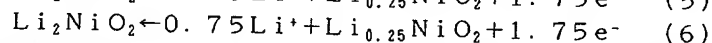
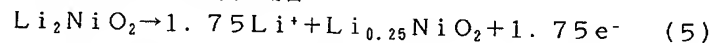
【0041】さらに、実施例1でコバルト含有量を変えた以外は、同様な方法で活物質を製作して試験電池Aと同様な電池を製作して、表1の場合と同様な充放電試験を行った。そのときの放電容量とコバルトの含有量との関係を図2に示す。図2からコバルトの含有量が2～60mol% (Co/Ni+Co) の場合には、含有量0の場合よりも放電容量が大きいことがわかり、この範囲の含有量が好ましいことが分かる。

【0042】また、本発明による電池A、B、C、DおよびEの放電特性は、従来の電池Fに比較して、放電特性は連続した曲線であり、リチウムイオンの拡散が均質におこっていることがわかった。その代表的な例として、放電容量が最大となった本発明による電池Aおよび従来の電池Fの放電特性を図3に示す。本発明による正極活物質を用いた電池Aの放電容量は、従来の活物質を用いた電池よりも、放電容量が大きく、その放電特性は、連続した曲線となっている。また、従来の電池の放電は、端子電圧が、とくに3.5V以下になると急激に容量が低下するが、本発明電池の場合は、3.5V以下



しかしながら、本発明による正極活物質を使用した電池の場合には、そのニッケルの酸化状態が3.75価なるような充電条件に設定しても、放電容量が理論容量以上の値が得られている。この事実と放電電圧が3.5V以下でも放電が可能となっている事実から、放電深度がニッケルの3価よりも低い領域でも放電が可能となっていることを意味する。

【0046】前述したように、ニッケル酸リチウムは、3価以下でも放電が可能であるが、その場合には、結晶構造の変化がおこり、放電電位は不連続になることが報告されているが、本発明の場合には、放電電位は連続的に変化していることから、本発明のような非晶質の場合



従って、本発明になる活物質の組成は、 Li_xNiO_2 において、 $1 < x \leq 2$ と示すことができる。尚、実施例4に示したように、不純物としてリチウムが含まれる場合には、 $x=2.2$ というように x が2を超えることは当然である。

【0049】以上、実施例としては、負極に金属リチウムを使用したリチウム電池の場合について述べたが、負極に炭素材料を使用した場合についても同様な効果が現れることは言うまでもない。

【発明の効果】本発明によるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物またはリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物のリチウム電池用正極活物質を用いれば、電池の放

でも徐々に低下しながら、放電が可能であった。

【0043】一般に、本発明によるリチウム含有非晶質ニッケル酸化物の放電特性は、3.5V以下でも放電が可能である。この特徴は正極活物質が非晶質なものに現れることがわかった。とくに、コバルトの含有量が2～60mol% (Co/Ni+Co) の範囲がよかった。このようにコバルトを含有させると、無添加の場合に比較して、充放電のサイクル寿命性能が向上するもわかった。

【0044】さらに重要なことは、本発明正極活物質では、従来考えられていた理論容量275mAh/g以上の容量が得られていることである。一般に、ニッケル酸リチウム正極活物質の電極反応は、前述したように

(1)および(2)式で表せるが、このニッケル酸リチウムのニッケルの酸化状態が3.75価を超えると、結晶構造が不安定になるために、最大、充電電圧を金属リチウムに対して4.2V付近としている。その場合、実用的に利用できる理論容量は、(3)式の充電反応および(4)式の放電反応での、0.75電子反応による206mAh/gである。

【0045】

には、リチウムイオンが表面から結晶構造の内部へと容易に拡散していき、しかも、結晶構造が維持されたまま、3価以下まで放電が可能であることを意味するものと推定される。

【0047】その場合の理論容量は、放電状態が Li_2NiO_2 、充電状態が $\text{Li}_{0.25}\text{NiO}_2$ の(5)式で表せる1.75電子反応の448mAh/gとなる。充電状態が NiO_2 と過程すると、512mAh/gにもなることが期待される。なお、(5)式は充電反応を現し、(6)式は放電反応を現している。

【0048】

電容量が大きくなり、しかも放電電圧変化が連続的となり、本発明の電池はエネルギー密度の大きなものとなる。また、本発明の製造方法によれば、本発明のリチウム含有非晶質ニッケル酸化物またはリチウム含有非晶質ニッケルコバルト酸化物を簡単に製造することが出来る。

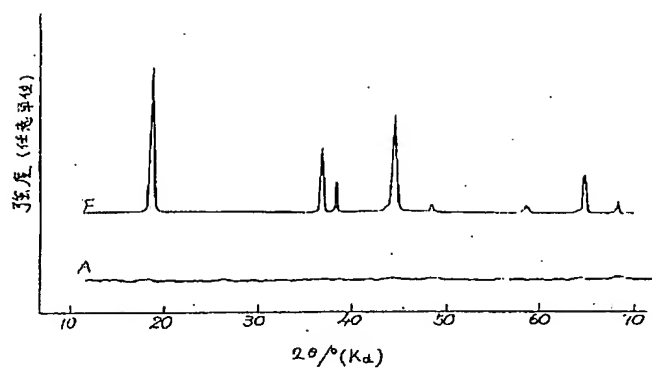
【図面の簡単な説明】

【図1】X線回折図形を示す図である。

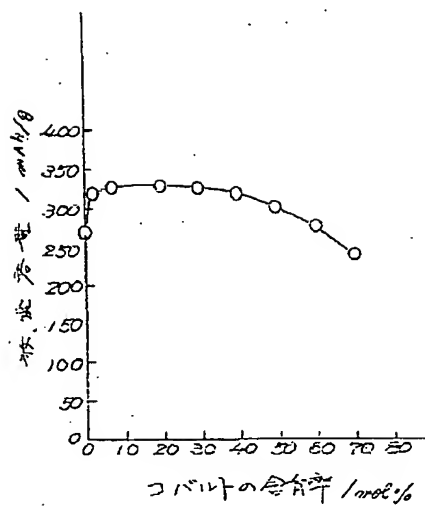
【図2】放電容量とコバルトの含有量との関係を示す図である。

【図3】本発明実施例電池Aおよび従来電池Fの放電特性を比較した図である。

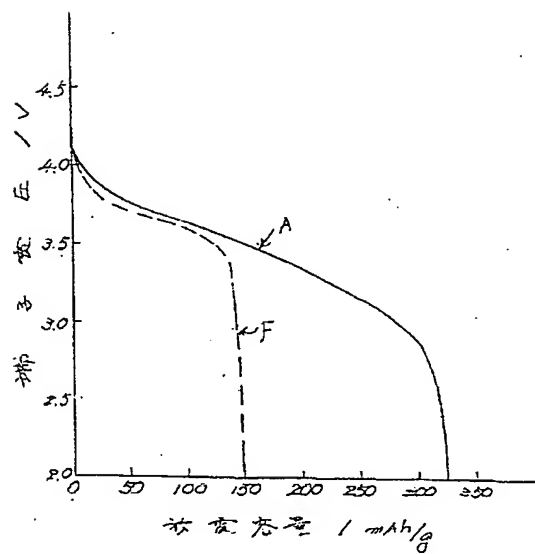
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP Patent *Kokai* 11-213999

[Claim 1]

A positive electrode active material for a lithium battery, comprising a lithium-containing amorphous nickel oxide represented by a chemical composition formula $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where $0.25 < x \leq 2$, M is at least one element selected from the group consisting of Co, Mn, Al, P, B and S, and $0 \leq y < 1$).

[Claim 2]

A positive electrode active material for a lithium battery, comprising a lithium-containing amorphous nickel oxide represented by a chemical composition formula $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where $1 < x \leq 2$, M is at least one element selected from the group consisting of Co, Mn, Al, P, B and S, and $0 \leq y < 1$).

[Claim 3]

A positive electrode active material for a lithium battery, comprising a lithium-containing amorphous nickel oxide synthesized to have a chemical composition formula $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where $1.4 < x \leq 2$, M is at least one element selected from the group consisting of Co, Mn, Al, P, B and S, and $0 \leq y < 1$).

[Claim 4]

A positive electrode active material for a lithium battery, comprising a lithium-containing amorphous nickel oxide which has, in a discharge state, a chemical composition formula of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where $1.4 < x \leq 2$, M is at least one element selected from the group consisting of Co, Mn, Al, P, B and S, and $0 \leq y < 1$).

[Claim 6]

A positive electrode active material for a lithium battery, comprising a lithium-containing amorphous nickel-cobalt oxide represented by a chemical composition formula of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (where $0.25 < x \leq 2$, $0.02 \leq y \leq 0.6$, M is at least one element selected from the group consisting of Mn, Al, P, B and S, $0 \leq z < 1$, and $y+z < 1$).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim 7]

A positive electrode active material for a lithium battery, comprising a lithium-containing amorphous nickel-cobalt oxide synthesized to have a chemical composition formula of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (where $1.4 < x \leq 2$, $0.02 \leq y \leq 0.6$, M is at least one element selected from the group consisting of Mn, Al, P, B and S, $0 \leq z < 1$, and $y+z < 1$).

[Claim 8]

A positive electrode active material for lithium battery, comprising a lithium-containing amorphous nickel-cobalt oxide which has, in a discharge state, a chemical composition formula of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (where $1.4 < x \leq 2$, $0.02 \leq y \leq 0.6$, M is at least one element selected from the group consisting of Mn, Al, P, B and S, $0 \leq z < 1$, and $y+z < 1$).

THIS PAGE BLANK (USPTO)